

o-Acetylamidophenylpiperidin (4 g), in 20 g Chloroform gelöst, wird mit 16 ccm toluolischer Phosgenlösung vermischt; unter schwacher Erwärmung beginnt aus dem unter Chlorcalciumverschluss befindlichen Gemisch langsame Kohlensäureentwicklung. Am nächsten Tage wird 4 Stdn. auf 40° erwärmt und dann bei Wasserbadhitze das etwa noch vorhandene Phosgen vertrieben. Nach Zusatz von überschüssigem Anilin (5 g) wird 1 Std. auf dem Dampfbade erhitzt. Die salzsaure Lösung des syrupösen Rückstandes wird ausgeäthert und dann mit Natronlauge alkalisch gemacht; man erhält hierbei ein Gemenge von Anilin und dem neuen Amidin; Ausäthern und 5-stündiges Erhitzen des Aether-Rückstandes auf 100° liefert eine beim Erkalten erstarrende Masse, welche aus Alkohol (96-proc.) in hellbraunen Nadeln erhalten wird. Schmp. 135°.

$C_{19}H_{23}N_3$. Ber. C 77.81, H 7.84, N 14.33.

Gef. » 77.45, » 8.09, » 14.40.

Das Amidin bildet gut krystallisirende Salze, wie z. B. ein Hydrochlorat, Pikrat und Platinat.

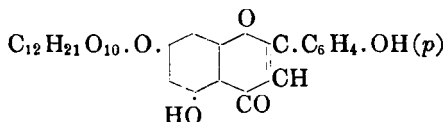
Phosgen hat also den Piperidinrest vom Benzolkern nicht abgespalten.

Berlin. Dr. Kühn's Laboratorium.

473. E. Vongerichten: Ueber Apiin.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

In meiner letzten Mittheilung über Petersilienglucoside¹⁾ wird für Apiin die folgende Constitutionsformel in Vorschlag gebracht:



Nach der schönen Synthese des 1.3.4'-Trioxyflavons und dessen Identificirung mit Apigenin durch J. Czajkowski, St. von Kostanecki und J. Tambor²⁾ sind die Beweise für die Berechtigung dieser Annahme leicht zu erbringen. Es handelt sich hier nur noch um die Frage nach der Stellung des Zuckerrestes am Apigenin. In Letzterem lassen sich nach A. G. Perkin³⁾ zwei von den drei vorhandenen Hydroxylen alkyliren, das dritte Hydroxyl in Orthostellung zur Carbonyl-Gruppe widersteht, entsprechend den früheren Beobachtungen von

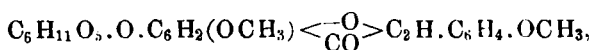
¹⁾ Diese Berichte 33, 2334.

²⁾ Diese Berichte 33, 1988.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 71, 805.

von Kostanecki und Dreher¹⁾ in analogen Fällen, der Alkylierung. Apiin giebt nun bei der Methylierung im Wesentlichen ein Monoderivat, das noch ein stark gelb gefärbtes Natriumsalz liefert. Nach Abspaltung des Zuckerrestes erhält man einen Apigeninmonomethyläther, der sich durch Aetzkali in Phloroglucin und Anissäure spalten lässt. Dieses Methylapigenin ist daher nicht im Phloroglucin-, sondern im Phenol-Rest methylirt, es ist 1.3-Dioxy-4'-methoxyflavon. Im Apiin sind also zwei freie Hydroxyle enthalten, die in verschiedenen Kernen stehen und von denen das eine im Phloroglucinrest in Orthostellung zur Carbonyl-Gruppe sich befindet. Aus diesem Nachweis ergibt sich die Richtigkeit der eingangs erwähnten Formel für Apiin.

Als Nebenproduct bei der Methylierung des Apiins wurde ein neues Glucosid erhalten:



die Glucoseverbindung eines 1.4'-Dimethoxy-3-Oxyflavons.

Bemerkenswerth erscheint eine gewisse Beziehung, welche die bisher näher untersuchten Bestandtheile der Petersilie in ihrer Constitution unter einander zeigen. Ich stelle dieselben in Folgendem zusammen:

Oxyapiinmethyl-
äther, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_{10} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH}) < \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} > \text{C}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{OH};$

Apiin, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH}) < \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} > \text{C}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH};$

Apiol $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{O}_2\text{CH}_2)(\text{OCH}_3)_2;$
Körper aus Petersilienöl²⁾ $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{O}_2\text{CH}_2)(\text{OCH}_3).$

Denkt man sich die beiden Glucoside an der durch den Strich angedeuteten Stelle in zwei Theile zerlegt, wie es ungefähr der von Kostanecki'schen Synthese des Apigenins entsprechen würde, so findet man auf der linken Seite einen Rest, wie er beim Abbau der Stärke sich bilden kann, rechts dagegen Phenole, durch die Kohlenstoffkette C_3 mit dem phloroglucinhaltigen Zuckerreste in theilweiser ätherartiger Bindung stehend. Leitet man beide Glucoside von der Stärke ab, so erscheinen sie als Stärkereste, die auf der einen Seite ziemlich intact, auf der anderen Seite völlig verändert sind. Diese, in mehrwerthige Phenole verwandelten Theile des Stärkemehls, haben aber unverkennbar etwas sehr Wesentliches mit Apiol und dem anderen oben genannten Ausscheidungskörper gemeinsam, nämlich das Kohlenstoffskelett $\text{C}_6 \cdot \text{C}_3$. Werden Apiol und Apigenin

¹⁾ Diese Berichte 26, 71.

²⁾ C. Bignami und G. Testoni, Gazz. chim. ital. 30, I, 240; Chem. Centralblatt 1900, 975.

durch intramolekulare Condensation im Stärkemehlmolekül gebildet, so dürfte ihr Kohlenstoffskelett unter gleichen Bedingungen nach denselben Reactionen entstanden sein. Durchaus ausgeschlossen erscheint jedenfalls die Annahme, dass Apiol aus Apigenin oder Letzteres aus jenem in der Pflanze sich bilden könne, angesichts der trotz des gemeinschaftlichen Kerns sehr verschiedenen, chemischen und physikalischen Eigenschaften beider Körper.

Dagegen scheint es wohl des Hinweises werth, dass nicht nur Apiol und Apigenin unter den Pflanzenstoffen dieses Kohlenstoffskelett $.C_6.C_3.$ gemeinsam haben. Dasselbe findet sich in einer ausserordentlich grossen Zahl von Spaltungsproducten aus Glucosiden wieder und andererseits, wie im Apiol, bekanntlich in einer grossen Menge von Körpern, die ebenfalls aus den Secreten der Pflanzen gewonnen werden. In den Glucosiden hängt an dieser Kohlenstoffgruppe $.C_6.C_3.$ ätherartig gebunden, entweder durch Vermittelung des Phloroglucins oder direct, der Zuckerrest entweder am Benzolkern oder an der C_3 -Gruppe. Zu den Glucosiden mit der Gruppe $.C_6.C_3.$ gehören also vor Allem natürlich alle vom Flavon sich ableitenden: Quercitrin, Xanthorhamnin, Fustin, Rutin u. s. w., ferner Naringin (*p*-Cumarsäure), Hesperidin (Isoferulasäure), Aesculin (Dioxycumarin), Daphnin (Dioxycumarin), Fraxin (Trioxycumarin), Iridin, Coniferin, Phloridzin, andere, wie Salicin und Populin, liefern Spaltungskörper, die sich von Körpern mit der Gruppe $.C_6.C_3.$ ableiten lassen. Es liegt nahe, einen genetischen Zusammenhang aller dieser Körper auf Grund dieser gemeinschaftlichen Gruppe zu vermuthen.

Die oben genannten Bestandtheile der Petersilie finden sich in den einzelnen Theilen der Pflanze, Kraut und Samen, zusammen gleichzeitig vor, aber in wechselndem Mengenverhältniss. Wenigstens ist für die beiden Glucoside sicher, dass Oxyapiinmethyläther im Wesentlichen im Kraut und nur in geringer Menge im Samen sich vorfindet, während Apiin aus dem Kraut und in ziemlich reinem Zustande aus dem Samen gewonnen werden kann. Das im Handel befindliche Apiin (Merck, Darmstadt und Schuchardt, Görlitz) wird aus Samen dargestellt. Das Apiin wird also als Reservestoff im Samen angehäuft, es besteht zu fast 55 pCt. aus einem Disaccharid, während der Oxyapiinmethyläther, vielleicht grösserer Löslichkeit halber, vorher verbraucht wird. Mit der Untersuchung des Disaccharids des Apiins bin ich augenblicklich beschäftigt.

Methylierung des Apiins.

Die Methylierung des Apiins (Merck) wurde unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. 5 g Apiin wurden mit 0.4 g Natrium (2 Natrium auf 1 Apiin), gelöst in Methylalkohol, und etwas über-

schüssigem Jodmethyl 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Der anfangs entstehende gelbe Niederschlag löst sich nach $1\frac{1}{2}$ –2-stündigem Kochen auf. Nach dem Erkalten scheidet sich ein gelatinöses, intensiv gelb gefärbtes Natriumsalz ab. Dasselbe löst sich nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen in Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten in gelben, gelatinösen Massen wieder aus, auch Zusatz von Natriumcarbonat, das Apiin leicht löst, hält das methylierte Product nicht in Lösung. Zusatz von wenig Essigsäure oder Einleiten von Kohlensäure bewirkt Entfärbung der gelben Lösung. Mit Apiin hat das methylierte Apiin die Eigenschaft gemein, dass die intensiv gelbe Farbe der Lösung in Natriumcarbonat auf Zusatz von etwas Natronlauge in Blassgelb umschlägt, doch scheint die Farbenänderung nicht so stark zu sein, wie bei Ersterem. Der Apiinmethyläther hat noch die grosse Gelatinirfähigkeit des Apiins. Einen Körper mit den gleichen Eigenschaften erhält man auch, wenn man die Versuchsbedingungen dahin ändert, dass man starken Ueberschuss von Aetzkali und Jodmethyl anwendet. 10 g Apiin wurden mit 4–5 g Aetzkali in verdünnter, methylalkoholischer Lösung und 20 g Jodmethyl 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die gelbe Farbe der Lösung war ziemlich verschwunden. Nach dem Erkalten schieden sich weisse, derbe, kleine Nadeln ab. Der Körper zeigte zuerst den Schmp. 145° , beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol stieg derselbe auf 185° und so blieb er auch ziemlich constant beim fractionirten Krystallisiren, trotzdem kann ich den Schmelzpunkt des methylierten Apiins nicht mit Sicherheit angeben, da andere Methylierungsversuche, in ähnlicher Weise wie dieser ausgeführt, wieder andere Zahlen, die zwischen 185 – 200° lagen, gaben. Die Ursachen des variirenden Schmelzpunktes sind möglicherweise Veränderungen in der Zuckergruppe. Der Körper ist leicht löslich in heissem Alkohol, färbt sich, mit Natriumcarbonat übergossen, intensiv gelb, ohne sich zu lösen, löst sich auf Zusatz von Natronlauge leicht in der Kälte, ist aber unlöslich in Ammoniak. Nach dem Trocknen bei 120° ist er sehr stark hygroskopisch und nimmt beim Liegen an der Luft bald fast vollständig dieselbe Menge Wasser, die er abgegeben hatte, wieder auf. Folgende Analysen beziehen sich auf Material verschiedener Darstellungen.

a) 0.793 g Sbst. (lufttrocken), bei 120° getrocknet: 0.038 g H_2O . —
b) 0.568 g Sbst. (lufttrocken), bei 120° getrocknet: 0.038 g H_2O .

a) 0.1605 g Sbst., bei 120° getrocknet: 0.333 g CO_2 , 0.0735 H_2O . —
b) ²⁾ 0.148 g Sbst. (lufttrocken): 0.2945 g CO_2 , 0.071 g H_2O .

$C_{28}H_{30}O_{14} \cdot 2H_2O$. Ber. C 53.67, H 5.43, H_2O 5.75.

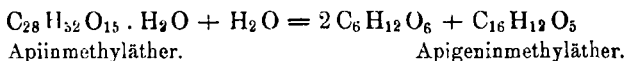
Gef. a) ¹⁾ » 53.98, » 5.39, » 4.78.

b) ²⁾ » 54.26, » 5.33, » 6.69.

¹⁾ Auf wasserhaltige Substanz berechnet.

²⁾ Verliert bei 120° 6.06 pCt. Wasser.

Der Apiinmethyläther reducirt Fehling'sche Lösung ebenso wenig wie Apiin. Kocht man den Methyläther nach der beim Apiin angewandten Methode mit verdünnter Salzsäure, so erhält man Apigeninmethyläther, und zwar entspricht die Ausbeute an Letzterem folgender Gleichung:



Apigeninmethyläther, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet aus kleinen Nadeln bestehende, gelblich gefärbte Warzen. Unlöslich in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol, schmilzt nach Reinigung mittels des Acetylderivats bei 256–257°. Ziemlich schwer löslich in Natriumcarbonat in der Kälte, mit dem es sich stark gelb färbt, beim Erwärmen leicht löslich. Zusatz von Natronlauge zur gelben Natriumcarbonatlösung vermindert im Gegensatz zum Apigenin nicht merklich die Intensität der Farbe.

0.0985 g Sbst.: 0.245 g CO₂, 0.038 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₅. Ber. C 67.60, H 4.22.

Gef. » 67.60, » 4.28.

Diacetylapiigeninmethyläther, durch Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf Apigeninmethyläther erhalten, schmilzt bei 198–200°. Leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Alkohol. Weisse Nadeln.

0.0895 g Sbst.: 0.2145 g CO₂, 0.037 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₇. Ber. C 65.21, H 4.33.

Gef. » 65.31, » 4.59.

Kocht man den Apigeninmethyläther mit 30-procentiger Kalilauge, so ist er nach einer Stunde völlig aufgespalten. Mit Wasserdampf lässt sich in ziemlicher Menge ein farbloses Oel abtreiben, das nach seinen Eigenschaften *p*-Acetylanisol sein dürfte. Nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit erhält man Abscheidung von Anissäure, die durch Aufnehmen mit Aether u. s. w. gereinigt wurde. Schmp. 184°. Aus der Lösung des Ammoniumsalzes fällt Silbernitrat ein weisses, krystallinisches Silbersalz.

0.122 g Sbst.: 0.051 g Ag.

C₈H₇O₃Ag. Ber. Ag 41.69. Gef. Ag 41.80.

Aus dem wieder neutralisirten Filtrat von Anissäure konnte Phloroglucin isolirt werden. Schmp. 217°. Eisenreaction. Phloroglucincarbonsäure.

Ein neues Glucosid wurde beobachtet, als Apiin lange Zeit, etwa 8 Stunden, mit starkem Ueberschuss von Aetzkali, wenig Wasser und einem entsprechenden Ueberschuss von Jodmethyl gekocht wurde. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Erkalten schied sich eine Krystallmasse aus, von welcher der weitaus grössere Theil, wohl Methylapiin, sich leicht in verdünntem Alkohol löste. Ein kleiner

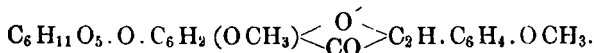
Theil, etwa 5 pCt. des angewandten Apiins löste sich nur schwer in verdünntem Alkohol und schied sich aus diesem in schönen, weissen Nadeln wieder ab. Schmp. 255°. Schwer löslich in Natriumcarbonat in der Wärme, scheidet sich aus dieser Lösung fast farblos wieder ab. Wird von Natriumcarbonat in der Kälte nicht gelb gefärbt. Leicht löslich in Natronlauge. Die Analyse deutet darauf hin, dass hier die Glykoseverbindung eines Apigenindimethyläthers vorliegt. Der lufttrockne Körper verliert beim Trocknen bei 120° kein Wasser.

0.0855 g Sbst.: 0.1905 g CO₂, 0.044 g H₂O. — 0.127 g Sbst.: 0.2795 g CO₂, 0.060 g H₂O. — 0.104 g Sbst.: 0.2295 g CO₂, 0.048 g H₂O.

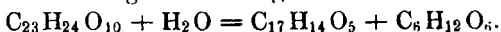
C₂₃H₂₄O₁₀. Ber. C 60.00, H 5.21.

Gef. » 60.76, 60.01, 60.18, » 5.70, 5.25, 5.12.

Die Zahlen führen also zu einer Formel



Mit dieser Auffassung steht auch die Spaltung des Körpers durch Salzsäure in Uebereinstimmung. Dieselbe gab die folgender Gleichung entsprechende Menge Apigeninderivat unter Abspaltung einer Fehling'sche Lösung reducirenden Zuckerart. Das Glucosid selber reducirt Fehling'sche Lösung nicht.



Der Spaltungskörper krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln, ist nur schwer löslich in der Kälte in Natriumcarbonat, färbt sich damit nicht gelb, leicht löslich beim Erwärmen mit blassgelber Farbe. Leicht löslich in Natronlauge. Schmp. 264°. Schmelzpunkt des Acetylderivats 204°.

Strassburg i. E. Privatlaboratorium.

474. A. Albitzky: Ueber die Oxydation einiger höherer, ungesättigter Fettsäuren durch Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. October.)

Ich habe unlängst darauf hingewiesen¹⁾, dass bei einer successiven Einwirkung von unterchloriger Säure und Aetzkali auf Oel-, Elaidin-, Eruca- und Brassidin-Säure Dioxystearin- und Dioxybehen-Säuren erhalten werden; jedoch sind es nicht dieselben, welche aus den entsprechenden Säuren durch Oxydation mit Permanganat in al-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 61, 65.